PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-289862

(43) Date of publication of application: 21.11.1989

(51)Int.CI.

CO8L 79/08 CO8L 33/24

(21)Application number: 63-118362

(71)Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing:

17.05.1988 (

(72)Inventor: YAMATANI NORIMASA

OTA MASAHIRO

YAMAGUCHI TERUHIRO

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To make it possible to form a thermosetting resin composition which can be molded into a film or the like before curing and is excellent in toughness, adhesiveness and heat resistance after curing by mixing a specified polyamic acid and/or a polyimide obtained by dehydrating it with a specified bismaleimide compound.

CONSTITUTION: This thermosetting resin composition comprises 10pts.wt. polymer having repeating units of formula I (wherein R1 is a bivalent group of formula II or III, X is a group selected from among a direct bond, a 1–10C bivalent hydrocarbon group, hexafluorinated isopropylidene, carbonyl, thio, sulfinyl, sulfonyl and oxide, Z is formula IV and/or formula V, Y is a tetravalent group selected from among a 2C or higher aliphatic group, a cycloaliphatic group, a monocyclic aromatic group, a fused polycyclic aromatic group composed of aromatic groups bonded

together directly or through bridging members) and 5–100pts.wt. bismaleimide compound of formula VI (wherein R2 is the same as formula II or III, and X is the same as that in formula III).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

平1-289862

@Int. CI. 4

識別記号

庁内製理番号

⊕公開 平成 1年(1989)11月21日

C 08 L

8830-4 J 731 I — 4 J

審査請求 未請求 請求項の数 I (全9頁)

熱硬化性樹脂組成物 69発明の名称

> 创特 顧 昭63-118362

> > 宏

昭63(1988)5月17日 金出

個発

神奈川県横浜市栄区飯島町2882 正

個発 **B**/3 太 \blacksquare 正 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541 神奈川県鎌倉市材木座1-13-24

创発 明 三井東圧化学株式会社 创出

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

1.発明の名称

热硬化性摄器组成物

2.特許請求の疑問

一般式(1)

よりなる2個の基を委し、Xは選絡、炭累数1~ JOの2個の炭化水繁養、六フッ素化されたイソブ ロビリデン基、カルポニル差、チオ基、スルフィ ニル塩、スルホニル基、又はオキシドから成る群 より選ばれた蓋を表し、

を表し、Yは炭素数2以上の脂肪族器、環式肪族 基、业政式劳客族基、辖合多层式芳香族基、芳香 族基が直接又は栗鱗異により祖互に結合された非 館合製式芳香胺基から成る群より選ばれた4個の 表を差す。)

で表される幾り返し単位を有する混合体 100兵員 部と式(1)

よりなる2個の器を表し、Xは直錯久、炭素数1 ~10の2項の現化水泵器、六フッ泵化されたイソ

特開平1-289862(2)

プロピリデン芸、カルボニル芸、チオ英、スルフィニル芸、スルホニル芸又はオキシドから成る群より選ばれた芸を表す。)

にて変されるピスマレイミド化合物を~ 100重量 郎よりなる熱観化性掛脳期成物。

3. 発明の詳糊な説明

(産業上の利用分野)

本発明は後裔フィルエ、 独居材料あるいは、依 影材料等に用いることのできる耐熱性に優れた熱 硬化性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)・

並来から、ポリイミド樹脂は耐熱性、電気爆験性、耐薬品性に優れた性能を有するため、産業上広く利用されている。

ポリイミド別語の中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応によりポリアミド酸を疑的して得られる宿舎型のポリイミド樹脂に優れた特性を示すものが多いが、その軟化温度が高く、加工性に乏しいという欠点を有している。また耐熱性をある程度物性にして、加工性を改良した熱可塑

よりなる2個の券を変し、X は直接、炭素数1~10の2個の炭化水素器、水フッ素化されたイソブ・ロビリデン器、カルボニル器、デオ器、スルフィニル器、スルホニル器、又はオキシドから版る群より送ばれた器を変し、

を支し、Yは炭素数2以上の旋筋疾毒、風式筋筋 能癌、単限式芳香核基、縮合多限式芳香線薬、芳 香槟基が直接又は無神具により相互に結合された 非線合限式芳香族落から成る群より遺ばれた4番 性のボリエーテルイミド(商品名「クルテム」ゼ ネラル エレクトリック社製) も知られているが 、 耐熱性及び耐変品性の面で充分ならのではなかった。

一方、ピスマレイミド化合物を単独で混合させる付加型のポリイミド指離は無的程質においては、 便れているが、異似的強度に劣るため、放在して フィルムとすることができなかった。

[発明が解決しようとしている問題点]

本見別はこれらの欠点を鑑みてなされたもので、熱硬化前にはフィルム等に成形でき、硬化強は 強初で可負性、接着性ならびに耐熱性に優れた熱 硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【問題点を解決するための手段】

本免明を与は、前記目的を達成するために 親忘 研究を行なった結果、後述の無硬化性樹脂組成物 が耐熱性、機械的特性、加工性に使れていること を見出し、本発明を完成したものである。

ずなわち、本発明の禁硬化社様脂様成物は 一略式(1)

の名を表す。)

で表される頃り返し単位を有する禁合体 100 聖章 部と式(『)

よりなる2値の器を表し、火は直結、炭器数(~ 10の2値の炭化水果菌、大フッ常化されたイソブロピリデン基、カルポニル基、チオ基、スルフィニル基、又はオキシドから成る群より当ばれた基を表す。)

にて表されるピスマレイミド化合物5~ 100質量 部よりなる無視化性制路組成物である。

本発明において使用する重合作は式(8)

待開平1-289862(3)

ようなる2番の着を表し、Xは斑結、炭素数1~ 10の2輌の炭化水素基、六フッ壊化されたイソプロピリデン器、カルボニル器、チオ基、スルフェニル器、スルホニル器、又はオキシドから成る群より選ばれた器を表す。)

に示すジアミン化含物に一種以上のテトラカルボン酸二無水物を過激公知の方法により反応させて 得られるボリアミド酸及び/又はこれを更に脱水 して得られるボリィミドである。

重合体の一成分であるジアミン化合物は具体的には、1.3-ビス(3-アミノフェノキン)ペンゼン、ビス(4-(3-アミノフェノキン)フェニル)メタン、1.1-ビス(4-(3-アミノフェノキン)フェニル)エクン、1.2-ビス

また、もう一方の成分であるテトラカルポン酸 二編水物は式(N)

(式中、Yは炭素数2以上の腸肪放益、吸式脂肪 痰器、単硬式芳香放益、縮合多便或芳香放益、芳 者核益が直接又は深鱗貝により料互に結合された 非確合理式芳香放益から成る群より選ばれた4値 の基を表す。)

で表され、具体的には、エチレンテトラカルボン 塾二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、 シクロベンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロ メリット配二無水物、3、3・、4、4・ーベン ゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2、2・ 、3、3・ーベンゾフェノンテトラカルボン酸二 無水物、3、3・、4、4・ーピフェニルテトラ カルボン酸二無水物、2、2・、3、3・ーピフ ェニルテトラカルボン酸二無水物、2、2・ピス (3、4・ジカルボキシフェニル)プロバン二無

水物、2.2ーピス(2.3ージカルポキシフェ ニル)プロペン二無水物、ピス(3.4ージカル ギキシフェニル) エーテル二無水効、ピス (3. 4ーカルボキシフェニル) スルネン二類永労、1 . 1ーピス(2.3ージカルポキシフュニル)エ タン二無水物、ビス(2,3~ジカルポキシフェ ニル) メタン二無水物、ピス(3、4ージカルボ キシフェニル)メタン二無水物、 4、 4 ' - (ア ーフェニレンジオキシ)ジフタル微二無水物、4 . 4′ - (m-フェニレンジオキャ) ジフタル酸 二無水物、2、3、6、7ーナフタレンテトラカ ルポン酸二無水物、1、4、5、8-ナフタレン テトラカルボン献二無水物、I, 3, 5, 6ーナ フタレンテトラカルボン酸二無水物、1。2.3 、4.ーベンゼンテトラカルポン酸二無水物、3 , 4.9.10ーベリレンテトラカルボン酸二為水 動、2、3、6、7ーアントラセンチトラカルポ ン酸二無水物、1、2、7、8-フェナントレン テトラカルボン酸二無水物等であり、これらテト ラカルボン酸二無水物は単独あるいは2種以上面

合して用いられる。

本発明で使用するピスマレイミド化合物(ほ) としては具体的には、1、3ービス(3ーマレイ ミドフェノキシ) ベンゼン、ピス (4- (3-マ レイミドフェノキシ) フュニル] メタンに1.1 ーピス [4-13ーマレイミドフェノキシ) フェ ニル) エタン、1、2~ピス(4~(3~マレイ ミドフェノキシ) フュニル] エクン、2、2ービ ス [4 ー (3 ーマレイミギフェノキシ) フェニル } プロパン、2、2-ピス(4-(3-マレイミ ドフェノキシ) フェニル) ブタン、2.2~ビス (4- (3-マレイミドフェノキシ)フェニル) - 1 . 1 . 1 . 3 . 3 . 3 - ヘキサフルオロブロ パン、4.4′ ーピス(3ーマレイミドフェノキ シ) ピフュニル、ピス (もっし3ーマレイミドフ ュノキシ) フェニル) ケトン、ピス (4-(3-マレイミドフェノキシ】フェニル】スルフィド、 ピス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニ ル) スルホチシド、ピス〔4~〔8~マレイミド フェノキシ) フェニル) スルホン、ピス〔4-〔

ーポンクロス等の基材に会接、を無してブリブレグとして用いることもできるし、ガラス機、ステンレス被等に減延、乾燥して基材を含まないフェルム被接着調として各環用途に用いるごともできる。この場合、乾燥温度と時間は用いる溶解、ピスマレイミドの食類によって異なるが、温度はピスマレイミド化合物の重合が顕著になる温度よりも低く保つ必要があり、時間は残存得所の量が未発明の目的を提なわない程度になるようにしなければならない。

また、説状の変ま、成形材料として用いることもできる。ピスマレイミドの種類によって原化療度が異なるが、これらを加熱度化することによって短額な耐熱性成形物が得られる。

本党明の無要化性制脂域收制は必要に取じて重合性媒を添加してもよい。該種様の使用量は特に限定しないが集合物企業量を蓄勢として 0.001~10度量%、特に 0.1~5度量%の範囲が好ましい。全合機能としては、適能化ベンジェル、モーブチルヒドロベルオキシド、ジクミルパーオキサイド

3 - マレイミドフェノキシ)フェニル)エーデル 等があげられ、これらば単独あるいは二種以上混合して用いられる。

これらのピスマレイミド化合物は、テれぞれ対応するジアミン化合物と無水マレイン酸を総合・ 触水反応させて容易に製造できる。

解記(「)式の語合体と(①)式のピスマレイ ミド化合物の混合剤合は、重合体(「) 100度量 部に対してピスマレイミド化合物(①)を5~1 00度量部、好きしくは10~80重量部を使用できる。 ピスマレイミド化合物の配合量が5重量部より少ないとま業期の目的とする加工性、関係的特性の 改具に効果はなく、また 100重量部より多いより 脂塩液物かもろく成形性がなくなる。

重合体(1)とピスマレイミド化合物(I)の 混合は射状に行なってもよいが過常はポリナミド 数及び/又はポリイミドフェスあるいは熱高酸中 にピスマレイミド化合物(1)を添加溶解することによって行なわれる。

このようにして得た樹脂塩成物はガラス高、カ

、アゾピスイソブチロニトリル、アゾピスシクロ ヘキサンカルボニトリル等の公禰のフリーラジカ ル雑蝶が有効である。なお里合短媒は透复組み会 わせて用いても及い。

(海流跃)

以下、本発明を実施例により説明する。 実施例:~4

関体被、速波冷却器および食養導入をを備えた容器に4、4°ービス(3ープミノフェノキン) ピフェニル73.6g(0.2モル)とN、Nージメチルアセトフミド 467.2gを差入し、整温で登署部 囲気下にピロメリット銀二無水物43.2g(0.198 モル)を溶液温度の上昇に定定しながら分割して加え金温で約20時間からませ、協動分20.0%、25ででの溶液粘度64ポイズのポリフミド酸ドーブを得た。得られたポリアミド酸の35で、0.5%温度での対数粘度は0.82ペンをであった。

このポリアキド酸ドープ 100gに 4. 4. ービス (3ーマレイミドフェノキシ) ピフェニルを要っしに示す量を添加して、樹脂分で20.0%になる

預開平1-289862(5)

ようにN. Nージメチルアセトアミドを加え、宴 温にて溶解した。この樹脂組成物をガラス阪上に 遠延し、登界雰囲気下 150でで1時間、さらに 2 00でで2時間乾燥して厚き25ヵmの柔軟な褐色透明の未硬化フィルムを得た。この未硬化フィルム は 250でで30分加熱することによって強韧な硬化フィルムが海られた。未硬化フィルムを予鎖加熱したスチール(冷筒圧延綱、J15-3141、SPEC/SO、25 × 109×1.6)間に押入し、 250で、20塚/成で30分隔加圧圧着させたものの、25で及び 240で高 高下での引張剪助力(過定方法は J15-N-6348 および B-8850 に誇る。)の値を表一1に承した。実施例 5

ジアミン化合物に 2、2 - ピス (4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル) プロペン41.0 g (0.10モル) とテトラカルボン酸二無水物に 3、3。4、4 - ーベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物30.6 g (4.095モル) を使用して実施例し~4と同様の競性を行ないポリアミド酸ドープを

得た。これをさらに 150~160 でで16時間反応させ脱水縮合させて損闘分19.2%、25ででの将根粘度74ポイズのボリイミドワニスを得た。

このポリイミドワニス 100gに2. 2ービス (4ー (3ーマレイミドフェノキシ) フェニル) ブロバン 9.6gとN.N-ジメチルアセトフミド20.0gを加え、筆温にて溶粉した。

以下英語例 1 ~ 4 と同様の操作を行ない、表 ~ 1 の結果を得た。

実路列6~9 および比較例1~2

鬼ー1に示すジアミン化合物とチトラカルポン 酸二無水物を各々乗ー1に示すモル数を使用し、 実施到1~4と同様の振作をして、ポリアミド酸 ドープを得た。これにピスマレイミド化合物を表 ー1に示す量を溶解させ、樹脂組成物フェスを得た。

以下、実験例!~4と同様の操作をして表~1の 結果を得た。

(発明の効果)

本発明の熱度化性樹脂組成物は、接着性、成形

		H & 39	(質性部)	未現化フェル 上の軟化温度 (TMA性) (で)	引張蝉断强败 (kg/cd)	
	取合 ジアミン化合物 (モル)	述 (100ēD) ナトラカルボン型二組水管 (モル)	ヒスマレイネを任合例		25℃	2401
MC1864- 1	4, 4° ーピス(3ープミノフェノ キン)ピフェニル (0, 2モル)	ピロメリット版工無水的 (0. 196モル)	4. 4° ~ビス (3 ~マレイミドフェ ノキシ) ピフェニル (10部)	213	250	170
2	Ť	ī	1 (304)	171	275	185
3	t	1	(50如)	154	310	210
4	1	- 1	t (e o an	184	300	190
5	2, マービス(4 - (3 - アミノフェノ キシ) フュニル) プロパン (0. リモル)	3、3°、4、4°~ベンゾフェノン テトラカルボン航二両水物 (0、095モル)	2. 2ーピス(4ー(3ーマレイミド フェノキシ)フェニル)プロパン (5.0 和)	172	305	205
6	. 1	1	4. 4' ーピス(3ーマレイミドウェノ キシ)ピフェニル (50部)	183	3 0 D	190

表-1 (フフラ)

	(A) E3	19 55 19	(用聲句)	未安化フィル ムの軟化返復	引坐剪断选度 (kg/cd)		
	重 会 (ジアミン化合物 (モル)	本 (100%) テトラカルボン樹二族水物 (モル)	ピスマレイミド 化名物	(TMA选) (T)	250 2400		
9356N-7	ピス(4 — (3 — アミノアェノキシ) フェニル)スルフィド (0. 1モル)	モロメリット院二組水物 [0、092モル]	ピス(4 ー(3 ーマレイミドフェノ キシ)フェニル)スかフィド (5 0 8月)	181	290 205		
B	† (0. 1モル)	3、3*、4、4* - ベンゾフェノン テトラカルギン部二型大器 (0、0.9モル)	1. 3 -ピス (3 -マレイミドフェノ キシ) ベンゼン (5 085)	179	290 200		
9	し、3ービス(3ーアミノフェノキシ) ベンゼン ↑ (0、1モル)	† (0. りままむ)	† (5088)	167	295 190		
出資料 一 (4、4° ーピス(3ーアミノフェノ キン)ピフェニル (0、2モル)	ピロメリット放工形水の (0.134モル)	(0.08)	251	250で 病数しないが急性不可		
2	t	ī	4、4' ーピス(3ーマレイミドフェノ キシ)ピフェニル (120部)	741	レン成形物質し		

姓、可良性。および耐熱性に優れたもので後春用 、積層版、成形材料として電気・電子機器等に使 用されるなど広くその用途が期待され、虚探上の 利用効果は大きい。

特許出顯人 三井東臣化学株式会弘 手統補正容(規)

平成1年4月4日

特许伊县官 睿 旧 文 舜 段

1. 事件の表示

昭和63年特許展第 118362 号

2, 発頻の名称

热硬化性樹脂組成物

3. 脳正をする者

事件との関係 特許出験人

往所 東京福千代田区森が陽三丁目2番5号

名称 (312) 三非京压化学株式会社

代表者 沢 村 冶 夫

TIE 00-592-4394

6. 絶正により増加する請求項の数 3

5. 絹正の対象

明福寺の野評論状の範囲の摘および発明の辞 雄な説明の稲

6. 湖正の内容

(1) 明細なの特許論状の範囲を別紙)のごとく訂

正する.

(3明知書第14日第15行目の記載「ポリアミド酸 ドープ」とあるのを「ポリアミド酸ワニス」 に打正する。

(4)明報多第14賢第13行目の記載「ポリアミド酸 アーブ」とあるのを「ポリアミド酸ワニス」 に訂正する。

切明細容別15頁別10行員の記載「×100 ×1.6)」とあるのを「×100 ×1.6 m)」に訂正する。

⑥明細杏第15頁第20計員の記載「ポリアミド酸 ドープ」とあるのを「ポリアミド酸ワニス」 に訂正する。 粉紙(

2. 特許維求の疑問

□ 一般式(1)

よりなる2個の器を要し、Xは直接、炭素数1~10の2個の炭化水素等。六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル器、テオ為、スルフィニル器、スルホニル基、又はオキシドから成る群より選ばれた器を表し、<u>2は</u>

を表し、Yは候景数2以上の胸肺族差、<u>度式</u>脂肪 <u>旋基</u>、卑取式牙毛族器、複合多原式芳香族器、芳

告談告が直接又は架場員により相互に結合された 非福合環式労働族基から成る罪より選ばれた 4 頃 の基を表す。1

で表される綴り返し単位を有する或合体 100年 部と式(1)

よりなる 2 価の益を衰し、 X は直緒又、炭素数 1 ~10の 2 価の皮化水濃塩、 六フッ素化されたイソ プロピリデン基、 カルボニル番、 チオ基、 スルフィニル菌、 スルホニル番又はオキシドから減る群 より選ばれた券を表す。)

にて表されるピスマレイミド化合物5~ 100室量 部よりなる熱度化性樹脂塩成物。

(3) 滑東項(1)記載の一段度(1)で姿される理会 作の式中の2が、次式(A)

(式中、Yは前記の定義に関じ)

(3) 請求項(1)記載の一般式(1)で表される型合 株の式中の乙が、次式(日)

(式中、Yは前記の定義に同じ)

で表される場合の請求項制定数の禁疫化性損服組成物。

(4)、請求項(1)記載の一般は(1)で表される配金 性か、次式で表される(C)及び(D)、

(水中、丸、及び、Yは前配の定数に同じ) を含むことを移放とする結果県(i)記載の監要出口 は簡組成数。

非確合履式芳香旅遊から成る群より選ばれた 4 値の益を表す。)

で没される繰り返し単位を有する重合件 100 D 部と式(II)

よりなる2面の話を支し、X は世結又、従常数 1 ~17の 2 頃の災化水銀器、六ファ深化されたイソプロピリデン塔、カルボニル器、チオ器、スルフィニル器、スルホニル器又はオキシドから成る群より選ばれた器を表す。)

にて扱されるピスマレイミド化合物5~ 100原豆 部よりなる然更化性樹脂組成物。

② 最次項目記数の一般式(1) であされる思念 体の式中の2分、次式(A) 10 一般式(1)

よりなる2個の基を表し、おは直結、炭素数1~ 10の2個の変化水素塩、六フッ素化されたイソブロビリデンを、カルボニル塩、チオ塩、スルフィニル塩、スルホニル色、又はオキシドから成る群より選ばれた変を表し、<u>2は</u>

を表し、Yは炭素数2以上の脂肪核器、<u>図式起</u>放 <u>株益、単硬式芳香核益、均合多項式芳香核益、芳</u>香核基が直接又は無器質により排草に結合された

(式中、Yは辞記の定義に同じ)

で支される場合の追求項(1)記載の無限化性出版組成功。

は 超波項側配页の一般式(1)で表される場合株の内里のこか、次式(3)

(四中、Yは流記の定器に同じ)

であるかる場合の値求項(()記載の共正化性物能组 延知。

回 原求項①記設の一般式 (1) で表まれる正合 生が、次式で表される (C) 及び (D)、

特別平1-289862(9)

(式中、F. 及び Yは前起の定数反同じ) を含むことを特徴とする請求項()記載の助現化性 滋服組成物。 である。